

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-354152

(43) 公開日 平成11年(1999)12月24日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-155817
(22) 出願日 平成10年(1998)6月4日

(71) 出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72) 発明者 鈴木 仁
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内
(72) 発明者 佐藤 智洋
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内
(72) 発明者 古田 稔
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内
(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

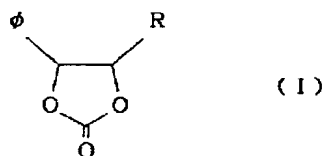
(54) 【発明の名称】 非水系電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電解液の分解を最小限に抑え、サイクル特性の優れた高エネルギー密度の非水系電解液二次電池の提供。

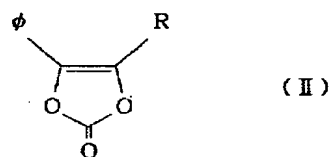
【解決手段】 リチウムを吸蔵・放出することが可能な炭素質材料を含む負極及び正極と、溶質及び有機系溶媒とからなる非水系電解液と、セパレーターとを備えた非水系電解液二次電池において、前記有機系溶媒が下記一般式 (I) で表される化合物又は下記一般式 (II) で表される化合物から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする非水系電解液二次電池。

【化1】



(式中、phiはアルキル基を有していてもよいフェニル基を表し、Rは水素原子、炭素数1ないし4のアルキル基又はアルキル基を有していてもよいフェニル基を表す)

【化2】

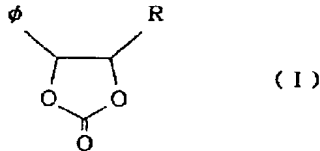


(式中、phi及びRは式 (I) と同義である)

【特許請求の範囲】

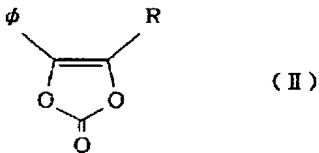
【請求項 1】 リチウムを吸蔵・放出することが可能な炭素質材料を含む負極及び正極と、溶質及び有機系溶媒とからなる非水系電解液と、セパレーターとを備えた非水系電解液二次電池において、前記有機系溶媒が下記一般式 (I) で表される化合物又は下記一般式 (II) で表される化合物から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする非水系電解液二次電池。

【化 1】



(式中、 ϕ はアルキル基を有していてもよいフェニル基を表し、R は水素原子、炭素数 1 ないし 4 のアルキル基又はアルキル基を有していてもよいフェニル基を表す)

【化 2】



(式中、 ϕ 及び R は式 (I) と同義である)

【請求項 2】 有機系溶媒が更に環状カーボネート又は鎖状カーボネートを含有することを特徴とする請求項 1 に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 3】 溶質がリチウム塩であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 4】 有機系溶媒中の式 (I) 及び式 (II) の化合物の合計含有量が 0.05～40 重量%であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 5】 非水系電解液中の溶質濃度が、0.5～2 モル/リットルであることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水系電解液二次電池に関する。詳しくは、特定の芳香族カーボネートを含有する電解液を用いる非水系電解液二次電池に関する。本発明の電池は、電解液の分解を最小限に抑え、高い容量が得られると共に、サイクル特性が優れているので、非水系電解液二次電池の小型化、高性能化を図ることができる。

【0002】

【従来の技術】 近年の電気製品の軽量化、小型化に伴い、高いエネルギー密度を持つリチウム二次電池が注目され様々な研究が行われている。また、リチウム二次電池の適用分野の拡大に伴い電池特性の改善も要望されて

いる。このようなリチウム二次電池の電解液の溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン等のカーボネート類又はエステル類の非水系有機溶媒が用いられてきた。

【0003】

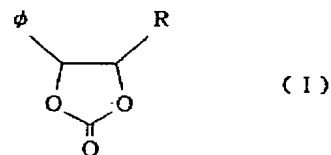
【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、リチウム二次電池については使用電位幅が 3 V 以上もあり、極めて活性の高いリチウムが使用されることにより、上記のような比較的安定な非水系有機溶媒を含む電解液を使用しても、充放電過程において電極表面での電解液の分解は避けられず、それに起因して充放電効率の低下、サイクル特性の低下等の問題があった。本発明は、かかる問題点を解決するためになされたものであり、非水系電解液二次電池の電解液の分解を最小限に抑えて、サイクル特性の優れた高エネルギー密度の非水系電解液二次電池を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、かかる事情に鑑み鋭意検討した結果、特定の芳香族カーボネートを含有する電解液を用いる非水系電解液二次電池が前記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明の要旨は、リチウムを吸蔵・放出することが可能な炭素質材料を含む負極及び正極と、溶質及び有機系溶媒とからなる非水系電解液と、セパレーターとを備えた非水系電解液二次電池において、前記有機系溶媒が下記一般式 (I) で表される化合物又は下記一般式 (II) で表される化合物から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする非水系電解液二次電池。

【0005】

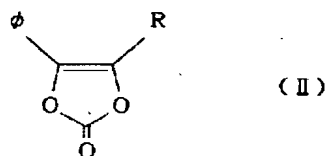
【化 3】



【0006】 (式中、 ϕ はアルキル基を有していてもよいフェニル基を表し、R は水素原子、炭素数 1 ないし 4 のアルキル基又はアルキル基を有していてもよいフェニル基を表す)

【0007】

【化 4】



【0008】 (式中、 ϕ 及び R は式 (I) と同義である)

【0009】

【作用】フェニル基を有する環状カーボネート化合物を含有する有機系溶媒を使用することにより、電解液と接する電極表面にかなり安定なリチウムイオン透過性の保護被膜が生成し、この被膜により電解液の分解が抑制されると考えられる。そして、電解液の分解が抑制されることにより、サイクル特性の優れた二次電池が作製できる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の二次電池は、その非水系電解液の有機系溶媒が式(I)又は式(II)で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする。

【0011】式(I)又は式(II)において、 ϕ はアルキル基を有していてもよいフェニル基を表す。ここで、アルキル基の種類及び数については特に限定はされないが、炭素数1ないし8のアルキル基が好ましく、その具体例としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等が挙げられ、これらの中でもメチル基、エチル基が特に好ましいものである。

【0012】そして、アルキル基を有していてもよいフェニル基の具体例としては、例えばフェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ジメチルフェニル基、等が挙げられる。

【0013】また、Rは水素原子、炭素数1ないし4のアルキル基又はアルキル基を有していてもよいフェニル基を表す。ここで、炭素数1ないし4のアルキル基とは、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基を表す。また、アルキル基を有していてもよいフェニル基については、それぞれ独立したものはあるが、 ϕ と同様に定義される。

【0014】そして、このようなフェニル基を有する環状カーボネート類の中、式(I)の化合物の具体例としては、例えば、フェニルエチレンカーボネート、ジフェニルエチレンカーボネート、メチルフェニルエチレンカーボネート、エチルフェニルエチレンカーボネート等が挙げられ、また、式(II)の化合物の具体例としては、例えば、フェニルビニレンカーボネート、ジフェニルビニレンカーボネート、メチルフェニルビニレンカーボネート、エチルフェニルビニレンカーボネート等を挙げることができる。これらは二種以上混合して用いてもよい。

【0015】なお、式(I)又は式(II)の化合物については、公知の方法、例えば、(Clark, J. R., J. Org. Chem., 24, 1088 (1959), Morris, L. R., J. Org. Chem., 27, 1451 (1962), Breitbeil, F. W., et al., Transaction s, Ill. State Acad. Sci., 67, 50

139 (1974)、等に記載の方法に準拠して合成することができる。

【0016】フェニル基を有する環状カーボネート以外の有機系溶媒成分としてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル類、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等の鎖状エステル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類、ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等の鎖状エーテル類、スルフォラン、ジエチルスルホン等の含硫黄有機溶媒等が挙げられる。これらの溶媒は二種類以上混合して用いても良い。

【0017】なお、式(I)又は式(II)の化合物は、有機系溶媒中の合計含有量が通常0.05~40重量%、好ましくは0.1~20重量%の範囲内となるように用いられる。その含有量が0.05重量%未満であると、十分な被膜形成がなされず、また、40重量%を超えると電解液の粘度が高くなって電気伝導率が低くなり、電池の性能が低下するため好ましくない。

【0018】溶質については、通常、リチウム塩が用いられる。リチウム塩については特に限定はされないが、その具体例としては、無機塩として、例えばLiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiSbF₆、LiI、LiBr、LiCl、LiAlCl₄、LiHF₂、LiSCN、LiBPh₄等が挙げられ、また、有機塩として、例えば、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(CF₃CF₂SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)、LiC(CF₃SO₂)₃等の含フッ素有機リチウム塩が挙げられる。これらの中、LiPF₆、LiBF₄、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(CF₃CF₂SO₂)₂、等が好ましい。なお、これらの溶質は二種類以上混合して用いてもよい。

【0019】また、電解液中の溶質の濃度は、通常0.5~2モル/リットル、好ましくは0.5~1.5モル/リットルである。0.5モル/リットル未満又は2モル/リットルを越える範囲では、電解液の電気伝導率が低下するため好ましくない。

【0020】電池を構成する負極材料としては、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や人造黒鉛、天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料を用いることができる。これらの負極材料は二種類以上混合して用いても良い。負極の形状は、必要に応じて結着剤及び導電剤と共に混合した後、集電体に塗布したシート電極及びプレス成形を施したペレット電極が使用可能である。負極用集電体の材質は、銅、ニッケル、ステンレス等の金属が使用され、これらの中で薄膜に加工しやすいとい

う点とコストの点から銅箔が好ましい。

【0021】電池を構成する正極材料としては、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料等のリチウムを吸蔵・放出可能な材料が使用可能である。正極の形状は、必要に応じて結着剤及び導電剤と共に混合した後、集電体に塗布したシート電極及びプレス成形を施したペレット電極が使用可能である。正極用集電体の材質は、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属又はその合金が用いられる。これらの中で、特にアルミニウム又はその合金が軽量であるためエネルギー密度の点で望ましい。

【0022】電池の形状は、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等が使用可能である。電池を構成するセパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート又は不織布等が使用可能である。

【0023】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

【0024】（実施例1）正極活物質として LiCoO_2 85重量部にカーボンブラック 6重量部、ポリフッ化ビニリデン KF-1000 （クレハ化学社製、商品名）9重量部を加え混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散し、スラリー状としたものを正極集電体である厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に均一に塗布し、乾燥後、所定の形状に打ち抜いて正極とした。負極活物質として、人造黒鉛粉末 KS-44 （ティムカル社製、商品名）94重量部に同上のポリフッ化ビニリデン 6重量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散させスラリー状としたものを負極集電体である厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、所定の形状に打ち抜いて負極とした。電解液については、乾燥アルゴン雰囲気下で、十分に乾燥を行った六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を溶質として用い、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合物（50：50体積%）に式（I）において ϕ がフェニル基であり、R が水素であるフェニルエチレンカーボネートを 10重量%の割合で溶解し、更に LiPF_6 を 1モル/リットルの割合で溶解して調製した。これらの正極、負極、電解液を用いて、図1に示すようなコイン型非水系電解液電池を、乾燥アルゴン雰囲気下で作製した。以下、図1に基づき説明すると、正極1と負極2とを、それぞれステンレス製の正

極缶3と封口板4に収容し、電解液を含浸させたセパレーター5を介して積層した。続いて、正極缶3と封口板4とをガスケット6を介してかしめ密封して、コイン型電池を作製した。

【0025】（比較例1）エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合物（50：50体積%）に、 LiPF_6 を 1モル/リットルの割合で溶解した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

10 （実施例2）プロピレンカーボネートにフェニルエチレンカーボネートを 10重量%の割合で溶解し、更に LiPF_6 を 1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてコイン電池を作製した。

【0026】（比較例2）プロピレンカーボネートに LiPF_6 を 1モル/リットルの割合で溶解した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

20 （実施例3）実施例1において、フェニルエチレンカーボネートの代わりに式（II）において ϕ がフェニル基であり、R がフェニル基であるジフェニルビニレンカーボネートを用いた以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0027】（実施例4）実施例2において、フェニルエチレンカーボネートの代わりにジフェニルビニレンカーボネートを用いた以外は実施例2と同様にしてコイン型電池を作製した。

30 【0028】これらの実施例1～4及び比較例1、2の電池を 25°C において、0.5mAの定電流で充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.5Vで充放電試験を行った。それぞれの電池における10サイクル目と100サイクル目の負極重量当りの放電容量と、サイクル特性の目安としての容量維持率（%）を表1に示す。容量維持率（%）＝（100サイクル目放電容量/10サイクル目放電容量） \times 100とする。表1から、フェニル基を有する環状カーボネートを含有している電解液を用いた場合の方が容量維持率が向上し、サイクル特性が優れることが明らかである。また、比較例2のプロピレンカーボネート単独溶媒の電解液の場合には、プロピレンカーボネートが負極の炭素材料表面で激しく分解し電池として作動しないが、プロピレンカーボネートにフェニル基を有する環状カーボネートが含有することにより作動可能となり、放電容量、サイクル特性が著しく改善されている。

【0029】

【表1】

表 1

	10サイクル目容量 (mA h/g)	100 サイクル目容量 (mA h/g)	容量維持率 (%)
実施例 1	270.0	249.2	92.3
実施例 2	261.7	230.4	88.0
実施例 3	262.4	235.4	89.7
実施例 4	249.2	202.3	81.2
比較例 1	254.6	223.6	87.8
比較例 2	—	—	—

【 0 0 3 0 】

【発明の効果】炭素質材料を含む負極を備えた非水系電解液二次電池において、フェニル基を有する環状カーボネートを含む有機系溶媒を使用することにより、電極上にかなりの安定なイオン透過性の保護被膜が生成し、電解液の分解を最小限に抑え、高い容量が得られると共に、サイクル特性の優れた電池を作製することができ、非水系電解液二次電池の小型化、高性能化に寄与することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明における実施例及び比較例の各コイン型電池の構造を示した断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 正極缶
- 4 封口板
- 5 セパレーター
- 6 ガスケット

=====

== ==

30

【図 1】

